PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55128435** A

(43) Date of publication of application: ${\bf 04}$. ${\bf 10}$. ${\bf 80}$

(51) Int. Cl

B29D 9/02 B29D 7/02

(21) Application number: 54035685

(22) Date of filing: 28 . 03 . 79

(71) Applicant:

TOYO INK MFG CO LTD

(72) Inventor:

OTSUKI AKIRA
ISHINO HIROKICHI
SAKAI YUTAKA
TSUCHIKO SUSUMU
YAMASO TAKAHIKO
YOSHINO TAKU

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED BODY

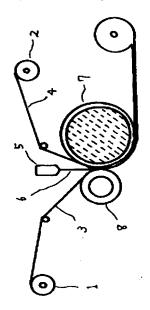
(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare at high speed a laminated body with excellent adhesive strength by a method wherein a specified resin belonging to a polyolefin system is laminated between two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film.

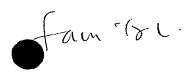
CONSTITUTION: Between substrates 3 and 4 sent sequentially from coilers 1 and 2 of two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film, a resin 6 be- longing to a polyolefin system is supplied, being melted and pushed out by an extruding machine 5, for lamination. By the way, the resin 6 is prepared by mixing (A) 100 weight section of polyolefin such as PE and PP with (B) 0.01W30 weight section of α,β -ethylene unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid and maleic acid and (C) 0.05W10 weight section of metallic compound such as MgO and Ca(OH)2 and heating them to produce graft copolymer of (A) and (B). Concurrently with or just after the above-stated process, the laminate produced is supplied between an elastic roller 8 and a heat roller 7 whose surface tembepature is more than the melting temperature of the polyolefin resin and

is pressed there for 0.1W5 sec.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio







(9 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

四公開特許公報(A)

昭55-128435

⑤Int. Cl.³ B 29 D 9/02 7/02 識別記号

庁内整理番号 7112-4F 7112-4F 公公開 昭和55年(1980)10月4日発明の数 1

審查請求 未請求

(全 8 頁)

の積層体の製造方法

②特 顧 昭54-35685

20出 願 昭54(1979) 3 月28日

加発 明 者 大槻章

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

@発 明 者 石野博吉

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

⑦発 明 者 酒井裕

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

仍発 明 者 土子進

東京都中央区京橋二丁目 3 番13 号東洋インキ製造株式会社内

加発 明 者 山岨多嘉彦

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

仍発 明 者 吉野阜

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

①出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13

m # *****

- 1. 発明の名称 横層体の製造方法
- 2. 特許請求の範囲
 - 1 少なくとも1つはポリオレフインフイルムである、 5 2つのフイルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り出された2つの蒸材間に、ポリオレフイン(A)、α.βーエチレン性不飽和カルポン酸(B)かよび会属化合物(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフイン(A)にα,β-エチレン性不飽和カルポン酸(B)がダラフト電合したポリオレフイン系樹脂を押出機から溶験押出して積層すると同時もしくは直接に表面配度が歐ポリオレフィン系樹脂の溶験温度以上の熱ロールに接触させることを特徴とする積層体の製造方
 - 2 ポリオレフイン(A)100 重量部。 α,β-エチレン性 不飽和カルボン酸(B)0.01~30 重量部かよび金属化 合物(C)0.05~10 重量部を用いて加熱配合して得られた、少なくともポリオレフイン(A)とα,β-エテレン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト重合したポリオ

レフイン系樹脂を用いる特許請求の範囲第1項記載 の薄層体の製造方法。

- 3. 2つの基材がポリオレフインフイルムとプラスチックフィルムで積層されたアルミニウム箔である特許請求の範囲第1項または第2項記載の積層体の製造方法。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明はサンドイッテラミネーションによる競層体の製造方法に関するものであり、ポリオレフイン、α, β-エチレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を 加熱配合せしめたポリオレフイン系樹脂を用いて、積 層における熱効率が優れ、しかも高速積層が可能で、 接着強度も強い積層体の製造方法に関する。

近年、食生活の多様化、高級化ならびドインスタント化に伴つて食品包装材の需要が著しく拡大し、種々の基材が使用されている。特に、レトルト食品として、食品が包装されたまま高風殺菌される食品包装材の需要が拡大している。一般の食品包装材に要求される基本的な性質には(1)食品に直接接する場合が多く、原材料は 性のあるものであつてはならず、新生性のよい

- 2 -

素材であるとと、②食品の風味を長期間維持するためにパリヤー性の良いものであること、③禁外線などによる食品内容 の劣化、変質を防ぐために光遮断性のよいこと、④機械的強度が高く、耐衝撃性にも充分の耐寒品性が強いものであること。⑥ヒートンールをがよく、極めて短時間に熱圧着などの処理が可能であるとは、⑥ヒートンールをがよく、極めて短時間に熱圧着などの処理が可能であるとなどが考えられる。以上のほかに、レトルト間の高温殺菌処理が行なわれるために、更に、①耐熱性がよいこと、②種々の食品内容物を詰めて、レトルト殺菌処理を行なつても包装材に接着強度、その他の性質に劣化が見られないこと、例えば高温時での水、酸、アルカリ、油等に対して劣化が見られないことが必要である。

従つて、これらの称々の要求を単一のブラスチックフィルムまたは他の基材で満たすことは無限であり、ブラスチックフィルム、アルミニウム箔等を用いた機関体(複合フィルム)を食品包装材として使用している。食品包装材の基材としてはポリオレフィン、ポリ

- 3 -

性等が優れているため、食品包袋材には有用な樹脂で あるが、結晶性が高いこと及び無核性のために他の恙 材との接着性がほとんどなく、使用し難いものになつ ているととは周知である。この点を改良するために、 とれらのポリオレフイン 化化学的、物理的な処理を施 したり、紫外線、電子線などのエネルギー旗を利用し た工夫がなされている。個々の処理法について言えば、 (1)債機-クロム散塩等の化学的処理は加温処理すれば その効果は適確であるが、徳式法であるととに起因し て作業性が劣り、又限を使用するため反応機器に腐蝕 が思こる。それ故、この方法は今日では羔礎研究とし て、わずかに実施されているにすぎない。②アクリル 職、メタクリル酸、無水マレイン酸などのα, ニュエチ レン型不負和カルポン酸やα,β-*エテレン型不飽和カ ルポン酸のエステル化物とポリオレフィンとの共重合 体をそのまま、あるいは、接着剤としてポリオレフィ ンと他の基材との接着剤に利用する試みもなされてい る。しかしながら実際にはイイン非常に低い接着力しか得 られないか、又例え得られたとしても印加熱、乾燥に 時間がかかつたり加圧しなければならず、また接着促

アミド、ポリエステル、アルミニウムが用いられるが、レトルト用食品包装材としてはパリャー性の特に優れたアルミニウム指と衛生性に優れたポリオレフィンフィルムの構成が多く使用されている。 なお、アルミニウム指は一般にはポリエステルフィルム等と積層されている。以上、食品包装材の例を挙げて説明したが、その他の包装材、鑑材等の用途においても積層体の利用がなされている。

また、積層体を工業的に製造するに限し、(1)高速で 製造できること、つまり 0.5 秒~数秒間の処理で接着 させることができるとと、(2)高速で接着させても、積 層体の接着強度が強いことがよび包装材に利用する場合、内容物を充填して保存中の接着強度低下のないこと とx かよび(3)食品包装材が処理の結果、需生上問題と なるような抽出物を生じないことが要求される。通常 の包装材の積層作業は 50~100 m/分の速度で行な われてかり、この程度の速度で作業出来ることが領ま しい。

ポリエテレン、ポリプロピレン、エテレン・プロピ レン共業合体、ポリプテン等のポリオレフインは衛生

-4~

進のためにプライマーを使用する場合が多い。(3)コロナ放電処理したポリオレフインフイルムは工業的には 多用されているが、との場合も接着力の向上化には限 度があり、実際には接着剤を併用している。以上の如 くポリオレフインそのものを変性又は改質して高い接 着性のものにする方法は工費的に末だ実施されている 例は少ない。実際には、ポリオレフインフイルムと他 の基材間で高い接着剤を必要とする場合にはポリケレ タン樹脂などが接着剤として多用されている。

しかしながら、ポリウレタン樹脂接着剤には大きな人に、カラを欠点があるとされている。(1) 原材料であるとされている。(1) 原材料であるとされている。(1) 原材料であるとされている。(1) 原材料であるとうの未反応物又は低分子物の表反応物又は低点点で間のかけるのではない。(2) 包含を持たいには、一般のでは、10 でののでは、10 でののでは、10 でのでは、10 でのでのでは、10 でのでは、10 でのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでのでは、10 でのでは、10 で





りウレタン樹脂以外に実用に耐え得るものが見あたら ないのが現状である。この意味で短時間処理で接着力 のある衛生性のよいポリオレフイン系樹脂の包装材か、 またはポリオレフインと他の基材を強く接着させるポ リオレフイン系樹脂を用いた接着剤を使用した積層体 の出現が譲まれていた。

また、金属イオン架橋ポリオレフイン系樹脂を強材、 包装材等の用途において、基材間を積層するために使 用することも知られている。この金属イオン架橋ポリ オレフイン系樹脂とは長額分子間がイオン結合により 連結されている一種の熱可觀性樹脂(アイオノマー) として考えられ、構造的には一個または多価金属カテ オンと長額分子中のカルポキシル基とを媒介として長 額分子間のイオン結合を生成せしめるものである。

従来のアイオノマーの組成あるいは用途としては米 調特許第 3264274 号、特公昭 52-19238 号、 特開昭 48-37494 号、特公昭 47-17971 号、特開昭 49-27580 号、特開昭 48-74583 号等に示されせいる。

一方、表層体を得る方法として、サンドインテラミ ネーションの方法も知られている。通常のサンドイン

- 7 **-**

面温度が設ポリオレフィン系樹脂の溶酸温度以上の無 ロールに接触させることにより、サンドイッチラミネ ーションの高速作業性かよび良好な接着強度が得られ ることを見い出したものである。

本発明に係わる基材としては2つの基材が用いられ、少なくとも1方はポリオレフインフイレムであり、 他の基材としてはポリエステルフイルム、ポリアミドフイルム、別種のポリオレフインフイルム、ポリエステルフイルムとアルミニウム箔との積層フイルム、紙等である。これらの基材は長尺巻取体として使用される。

本発明に使用する(Aポリオレフインとしてはポリエテレン、ポリプロピレン、ポリプテン、エテレンープロピレン共業合体等であり、オレフインを主体とし、とれに他の共業合可能なモノマーを共業合させたものでもよい。また、得られた積層体をレトルト用食品包装材に使用する場合には耐熱性のあるポリオレフィンであり低圧法によって製造される高密度ポリエテレン、低圧法による高密度ポリエテレン、中圧法による高密度ポリエテレン、中圧法による高密度ポリエテレン、中

チラミネーションの方法では2つのフイルム状長尺巻取体からせれぞれ駆次送り出された2つの基材間に接着剤を押出機から溶験押出して積層し、次に冷却ロールに接触させて積層体を ている。この方法でアイオノマーを溶験押出して積層しても接着強度の増大処理が必要となる。

サンドイッチラミネーションの方法は高速律層作業が行なえるため、工業上の製造ラインにおいては有用な方法であるが、単にそのまま適用したのでは接着強度の良好な機関体を得ることは難かしい。

本発明はポリオレフィン(W)、 α,β-エチレン性不動和カルボン酸(B) かよび金属化合物(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフィン(M)にα,β-エチレン性不飽和カルボン酸がグラフト 反応したポリオレフィン系樹脂をサンドインテラミネーションの方法で長尺巻取体から送り出されたポリオレフィンフィルムと他の基材とを積層するに際し、放ポリオレフィンスイルムとその他の基材とを積層すると同時もしくは直接に表

- 8 -

ンとプロピレンとの共重合体、立体規則性を有するア インタタチックかよびシンジオタクチックポリプロピ レンなど高結晶性のものを使用することが好ましい。

(B)の a,β-エテレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の1 複もしくは2 複以上が用いられる。この a,β-エテレン性不飽和カルボン酸はポリオレフィン 100 重量部に対して 0.01~30 重量部用いられる。 0.01 重量部以下では接着に関する効果が弱く、逆に 30 重量部以上では接着に関する効果の向上が認められない。

(C)の金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉄、アルミニウム、銀、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。なお、食品関連分野にはマグネシウム、カルシウム、アルミニウムの金属化合物が好ましい。(C)の金属化合物はポリオレフイン(Q)100 常量部に対して0.05~10 食量部配合される。との範囲の使用で短時間の熱ロニルとの接触で高い接着力を示す。0.05 質量部以下の使用では

-10 -

短時間熱ロールの接触で高い接着力を得ることはむづかしく、逆に 10 重量部以上の添加は接着強度の向上は認められないばかりか、酸ポリオレフィン系衡脂を加熱溶験すると発泡してしまつて基材に均一に腹布できなくなるなどの問題が生じるので不適切である。

本発明に係わるポリオレフイン系樹脂を似。回かよびにの加熱配合により合成するに際し、ポリプタジェン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、接着性嚢に悪影響を及控さない第3成分を温ばなければならない。

本発明に係わるポリオレフイン系樹脂はいくつかの 方法で作るととができ、以下に示すように加熱操作等 と共に混合する方法がある。好ましくは以下に示す各 種方法である。

- (1) (A), (B)の加熱混合物に(C)を添加配合する方法、
- ② (4)と(2)の加熱混合物に、回を添加配合する方法、
- (3) 加熱した(3)に削製した(3),(3)の加熱混合物を配合する方法。
- (4) (A), (D), (C)3 物質を同時に混合し、加熱する方法 等があげられるが、抵加配合順序はこの限りではなく、

-11-

を使用することができる。例えばキシレンに上配(A) および(A) を所定量級加混合し、ペンソイルパーオキサイド(BPO) などの遺合開始剤存在下ポリオレフイン(A) と (E) A-エチン(A) A(Ma) book ン(B) スト 連合せしめる。

上記ペンゾイルパーオキサイド存在下(A)および(B)の 混合物を加熱する場合、 α,β-エテレン性不飽和カル ポン酸四を一度に全量を配合してかく以外に少量づつ 添加する方法もあり、後者の方が副生成物の生成が少 なく、最終的に得られるポリオレフィン系樹脂の接着 性は良好となる。該加熱混合は、130-134℃で30 分間~3時間の条件で行なうことができる。(A)と回と のダラフト煮合物は十分に洗滌してかくことが望まし い。

更に会国化合物(C)を載加混合し、15~60分間加熱する。との場合も金属化合物(C)をあらかじめ少量のメタノール、アセトン、水などで彫刻、分散させておき、樹脂薔薇に均一に混合する方法をとることが窺ましい。

酸ポリオレフイン系樹脂は食品包袋材の接着剤として使用するため、厳しい衛生性が要求される。従って、ポリオレフイン系樹脂の合成途中または合成後の段階

加熱混合の他に、他のエネルギー原を使用した反応も 可能である。以上の各種方法により本発明のポリオレ フィン系樹脂は簡単に製造することができる。更に以 上の4つの方法につき、溶融法及び溶媒法の2つの方 法により実施することができる。

例えば、上記(1)の方法を溶酸法で行う場合について述べると、 動物機ポリオレフィン(4)と a, β-エチレン性不飽和カルボン酸(1)を熱ロールまたは押出機を使用してポリオレフィン(4)の軟化点から10℃ないし100で高い温度で溶験混合する。 ポリオレフィン(4)の種類によって溶散混合する時間を調節することが選ましいが、通常5~90分間行なえば十分である。 更にとの溶散混合物に全属化合物(1)を添加配合する。 金属化合物(1)の飛加の方法は、粒径の小さい(例えば1 A以下程度)場合はそのまと添加してもよいが、できる限り均一に混合する工夫が必要である。

一方器業法について首えば、この方法は未反応物を 除去する場合や樹脂の着色などを避ける必要がある場 合に有利である。溶鉄としては一般にトルエン、キシ レン、ソルペッツ(エッソ社)などの芳香族炎化水素

-12-

で、アセトン、メテルエテルケトン、酢酸エテルなど で十分洗滌することが譲ましく、洗滌処理を行なつて 得られたポリオレフィン系樹脂は接着性等に優れた性 質を示すものである。

以上のようにポリオレフイン(A) 100 置量部に対し、 α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B) 0.01~30 重量 部、会異化合物(C) 0.05~10 重量部を用いて加熱配合 を行なうが、得られたポリオレフイン系樹脂は 0.01~ 数重量系程度 α,β-エチレン性不飽和カルボン酸(B)が グラフト重合したものであり、未反応の(B) またはその 付加重合生成物は接着性に悪影響を与えるものである から、十分に除去するととが譲ましい。また、金属化 合物(C) は必らずしもグラフトした α,β-エチレン性不 飽和カルボン酸に対し全て架橋しているとは限らない。

以上のようにして得られたポリオレフィン系制脂を押出機より 10×前後の腹厚にして基材間に溶融押出する。 この溶融押出と同時もしくは直接に表面温度が酸ポリオレフィン樹脂系樹脂の溶酸温度以上の表面温度は通常の熱ロールに接触させる。 熱ロールの表面温度は通常 100~300で程度であるが、少なくともポリオレフィ



ン系樹脂の溶酸温度以上である。ポリオレフイン系樹脂の溶類、基材の復類、熱ロールでの基材の接触時間等を考慮して決める。ポリオレフイン系樹脂の溶酸温度より低い表面温度では得られた費層体の接着強度が十分でない。なか、熱ロールの表面温度が300で以上の高温では横層体に悪影響を及ぼすか、極めて短時間の接触となるため、積層体の品質にバラッキを生じ易いので、強けなければならない。

熱ロールとの接触時間は 0.1~5 秒間想度であり、好ましくは 0.3~2 秒間である。 1 秒間前後の接触で、無ロールの大きさにもよるが、大体 50m/分前後の作業となり、高速作業性が得られる。

熱ロールとしては回転するための動力を設けてもよう、接触により回転するものでもよい。要に無効性の

熱ロールは無鉄体、製電熱、砂電加熱、歩等により 加熱されるが、熱ロールの装面温度が一定となる熱像 であればいずれも用いることができる。熱ロールの装 面温度は主としてポリオレフィン系樹脂、基材の種類 、ライン速度及び接触時間に応じて変わるが、ポリエ

-15-

を表現当するために加工する工程9を示した断面 図である。本発明では熱ロールとの接触により十分な 接着強度が得られるため、直ちに後加工を施すととが できる。これに対し、ポリウレタン系接着剤では機構 作業そのものはある程度高速に行なえるかもしれない が積層作業後のエージングが必要となり、本発明に比 し十分な接着強度を有する積層体を得るのにかなりの 時間を要し、積層作業終了後、直ちに後加工をすると とが不可能である。

本発明の積層体の例としてはアルミニウム格/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、アルミニウム格/ポリオレフィン系樹脂/ポリエテレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム格/ポリオレフィルム、ポリエミーウム格/ポリオレフィルム、ポリエステルフィルム/アルミニウム格/ポリオレフィン系樹脂/ポリエアレンス・ポリエステルフィルム/アルミニウム格/ポリエアレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム格/ポリエテレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム格/ポリオレフィン系樹脂

チレンおよびポリプテンを用いたポリオレフイン系樹脂では150~220で程度であり、ポリプロピレンおよびプロピレン - エチレン共重合体を用いたポリオレフィン系樹脂では180~250で程度である。

熱ロールの材質は金属製が好ましいが、耐熱性良好な材質であれば用いることができ、金属/耐熱性高分子等の機層物を用いるととも可能である。ポリオレフィン系質脂もしくは基材が一部熱ロールに移行する恐れのある場合には、熱ロールの表面をテフロン加工等の処理したものを使用するのが好ましい。

次化本発明における熱ロールの接触法につき、図面を参照しながら説明する。第1図、第2図はいずれも本発明の実施意様を示す断面図である。

フィルム状長尺巻取休1、2より順次送り出された 基材3、4間に押出機5からポリオレフイン系樹脂6 を搭融押出して積層すると同時もしくは直硬に熱ロール7に接触させる。なお、熱ロールには弾性ロール8 より押圧する。熱ロールによる接触を終えた積層体は 次に参取られる(第1回)。

第2個は熱ロールとの接触を終えた機関体を直ちに

-16-

/エチレン・プロピレン共産合体フイルム、ポリエステルフイルム/アルミニウム箱/ポリオレフイン系樹脂/ポリプテンフイルム、ポリアミドフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリエテレンフイルム、ポリアミドフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリエテレンフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリエテレンフイルム、ポリエステルフイルム/ポリオレフィン系樹脂/ポリブロピレンフィルム等

また、ポリオレフイン系樹脂に用いられているポリオレフインがポリプロピレンの場合には基材のフイルムとしてポリプロピレンフイルム、エチレン・プロピレン共産合体フイルム、ポリプテンフイルムを用い、またポリオレフィンがポリエチレンの場合には基材のフイルムとしてもポリエチレンフィルムを用いると接着性の面で好ましい結果が得られる。

次に実施例、比較例に基づき本発明を説明する。例 中「部」とあるのは重量部を示す。

実施例1

が挙げられる。

ポリプロピレン (MI 値 10)100 部化アクリル酸

- 18-



特開昭55~128435 (6)

20 部かよびキシレン 375 部を設案吹込口、温度 計、提拌 を備えた12の3つロフラスコに仕込み、 塩素ガス雰囲気中で撹拌しながら130℃に加熱する。 0.1 部の過酸化ペンゾイルを 40 部のキシレンに溶 **舞し、90分間で摘下する。橋下終了後130℃で60** 分間加熱なよび操件を続ける。 60分級室温まで冷 却する。得られた悪濁物をロ通し、キシレンを除去 した後、メテルエテルケトンで洗滌する。得られた ポリプロピレン~アクリル酸共煮合体樹脂(アクリ ル酸グラフト率2分)のパウダーを風乾した袋、6.5 部の酸化マグネシウムを混合し、押出機(エクスト ルーダー)を利用して、180℃にて溶散混合して得 られたポリオレフイン系樹脂のペレット(春融温度 約160℃を、更に押出機(ダイス温度240℃、樹脂 温度210℃)を使用してそれぞれ50m/分で送り 出されている! 15μ厚のアルミニウム格/ポリエ ステル積層体のアルミニウム格面および 70ょ 厚の ポリプロピレンフイルム間に 10m の膜厚で溶融押 出して積層し、直ちに表面温度180℃の熱ロールに 1秒間接触させた。

行なつた。レトルト試験直接の接着強度は表1のと かりであつた。

表 1

内容物質	水	サラダ油/水	3 乡酢酸 水溶液
レトルト徒の ・接着強度 (g/15mm)	1150	1080	1030

客箱例3~11

実施例1に単じて、表2に示するポリオレフイン ω、α,β-エテレン性不飽和カルポン酸回身上び会 異化合物(C)を用いて加熱配合したポリオレフィン系 樹脂を押出機を使用して実施例1と同じ基材間に表 2 に示す表面温度の熱ロールに接触させた。得られ た積層体の接着強度を表2に示す。但し、ポリオレ フインONがポリエチレンの場合、基材のポリプロピ レンフイルムはポリエチレンフイルムとし、ポリブ テンの場合、ポリプロピレンフイルムとする。

得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アル ミニウム諮問の袋着強度は100 mm/分の引張速度 で90°利離を行なうと1180g/15mmとなつた。 比較例1

実施例1で用いた熱ロールの代わりに表面温度20 **じの冷却ロールを用いて、他の条件は実施例1と同** 様にして製造した積層体の接着強度は50g/15mm てあり、実用には耐えない。

比較例2

実施例1で用いた熱ロールの代わりに180℃のオ ープンを用い、オーブン中での加熱処理時間を変え、 他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の 接着強度を試験したところ。1秒間もしくは5秒間 のオーブン加熱では200g/15mm以下であり、1000 g/15 mm以上とするには 60 秒間必要であつた。

夹施例 2

実施例1で得られた積層体を第2図に応じて後加 工し、袋状の包装材料としたものに内容物質として 水、サラダ油/水(1/1)および3多酢酸水溶液を 別々に対入し、125℃、20分間のレトルト試験を



-20-

/	素花町屿.	3	4	S	9	7	80	, 9	1 0	11
* 7	K 1 4 7 7 4 W (A)	ポップロ	ポリブロ	*** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** ** **	ポルプロング	まりょう	ポッチャ	ポリエチンン	ポリエチレン	#ዛ ታች >
:		(F 13)	(MIZO)	(M11) $(M120)$ $(M110)$ $(M14)$ $(M11)$ $(M108)$ $(M102)$ $(M102)$	(# IW)	(MI 1)	(M108)	(MIDB)	(M102)	(MI 2)
P-27V	報	7 2 y m	7 2 y n	アクリルアクリル 無大マレ 無大マレアクリルメタタリ 施式マレフォル間アタ 野 イン酸 イン酸 イン酸 原	無米トン職	アクリル膜	メタタリルを見る	余をして	フマル目	799n
王小説和 30 ポン酸	W 100 都C対 する配合無知	1 3	2	Q.9	2 0	1.5	0.3	9	2	1.0
	製廠	本職中の	酢酸ブル	ルー 一	限化亚氨	本限化算	限化力力	木原化フ	R(CT M	WR TA
馬化合物		400×	ネシウムミニウム	2002		2鉄	744	ルミニウム	\$=04	76= 5
<u> </u>	(W100 都代教 才多配合規(部	1.5	a 6	0.4	1.5	1	1	0.8	0.6	
	表面温度 (0)	***	150	190	200	170	180	250	210	200
2	(後)国物种群	0.5	1	0.5	0.2	1	2	1	2	0.5
AME (e	着效性(g/15 cm)	1210	1070	121010701200124011501220	1240	1150	1220	1160	11601090	1120
]]				



突施例12

ポリプロピレン100部に無水マレイン酸10部を及び0.1部の過酸化ペンゾイルを添加し常法により、185℃の熱ロールにで10分間溶酸素練りを行なう。溶酸素練り後、十分にアセトン抽出して過剰の無水マレイン酸を除去する。次にととに得られたポリプロピレンー無水マレイン酸共富合体に1.0部(ポリプロピレン100部に対する部数)の水酸化アルミニウムを加えてヘンシエルミキサーで混合する。

次にこの混合物を180℃押し出し機で熱溶融させることにより熱混合する。この際得られたポリオレフイン系質脂のペレットを接着剤として用いて、それぞれ70m/分で送り出されている実施例1と同じ基材間に押出機で10点の護摩に溶融押出して積層し、直ちに表面温度220℃の熱ロール03秒間接触し、直ちに表面温度220℃の熱ロール03秒間接触イナルを1130g/15mmとプアルミニウム指の接着強度は1130g/15mmとなり、高い接着強度を示すことが確認された。後層体で要を作製し、内容物として水、サラダ油/水(1:1)、35節酸水溶液などを封入して120℃、30分間のレトルト試験を行なつた。レトルト試験

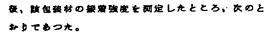


表 3

内容物質	*	サラダ油/水(1/1)	3 乡酢酸水溶液
レトルト後の 接着強度 (単位≤/15mm)	1 1 0 0	1060	9 6 0

次に、4 多酢酸水溶液シよび A 社中華合わせ調味料(普油、大豆油、ミソ、情酒、ニンニク、ショウ(120~130分間 4 といか教養を行たしたりが等を含む)を用いて6 6 ℃での保存試験を行ない、4 多酢酸水溶液については1週間後、A 社製中華合わせ調味料については2週間後の接着強度を調べた。結果は表4のとおりであった。

表 4

内容物質	4.5 昨晚水溶液	A 社製中率 合わせ調味料
接着強度	920	1040

更に包装材の衛生性を調べた。その結果は表5のと おりである。表5にはウレタン系接着剤の比較データ も示す。なお、表6の各値は2回行なつた2回の拠定

-2**8**-



値を示す。

表

幣 出 被	群 出 条 件	突施例 12	ウレダン 系接着剤
nーヘプタン	6 5℃ 2 時間	188	1 8.2 1 7.0
*	1 2 0°C	3.1	8. 3
	2時間	29	7. 8
50 # アルコール 水 溶 被	7 2°C 2 時間	0. 5 0. 3	3. 1 . 3. 2
.3 乡酢酸水溶液	ポイル 2時間	2 1 1. 8	8. 4 7. 2
過マンガン酸カリ	120C	1. 7	2 7. 4
胡 妾 量	2時間	2.1	28.6

(単位 ppm)

上記結果に見られるように本発明のポリオレフイン 系樹脂はウレタン系接着剤に比べて衛生性に優れているととが確認され、との種の特長を生かした用途にも遠している。

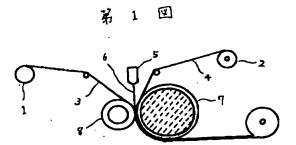
4. 図面の簡単な説明

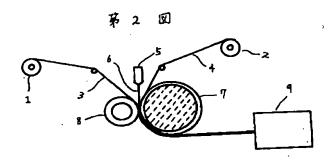
第1 図⇒よび第2 図はいずれも本発明の積層体の製造方法を示す断面図である。

| 図中の符号 | 1 , 2 - フイルム状長尺巻取体、3,4 - 基材、5 - 押出機、6 - ポリオレフイン系樹脂、7 - 熱ロール、8 - 弾性ロール、9 - 後加工

> 特許出顧人 東洋インキ製造株式会社

-25-







(11)Publication number:

55-128435

(43) Date of publication of application: 04.10.1980

(51)Int.CI.

B29D 9/02 B29D 7/02

(21)Application number: 54-035685

(71)Applicant: TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing:

28.03.1979

(72)Inventor:

OTSUKI AKIRA

ISHINO HIROKICHI **SAKAI YUTAKA** TSUCHIKO SUSUMU YAMASO TAKAHIKO

YOSHINO TAKU

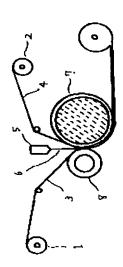
(54) MANUFACTURE OF LAMINATED BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare at high speed a laminated body with excellent adhesive strength by a method wherein a specified resin belonging to a polyolefin system is laminated between two film-like long bodies, at least

one of which is a polyolefin film.

CONSTITUTION: Between substrates 3 and 4 sent sequentially from coilers 1 and 2 of two film-like long bodies, at least one of which is a polyolefin film, a resin 6 be- longing to a polyolefin system is supplied, being melted and pushed out by an extruding machine 5, for lamination. By the way, the resin 6 is prepared by mixing (A) 100 weight section of polyolefin such as PE and PP with (B) 0.01W30 weight section of α,β-ethylene unsaturated carboxylic acid such as acrylic acid and maleic acid and (C) 0.05W10 weight section of metallic compound such as MgO and Ca(OH)2 and heating them to produce graft copolymer of (A) and (B). Concurrently with or just after the above-stated process, the laminate produced is supplied between an elastic roller 8 and a heat roller 7 whose surface tembepature is more than the melting temperature of the polyolefin resin and is pressed there for 0.1W5 sec.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(B) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭55-128435

(f) Int. Cl.³ B 29 D 9/02 7/02 識別記号

庁内整理番号 7112-4F 7112-4F 公開 昭和55年(1980)10月4日発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

◎積層体の製造方法

②特 願 昭54-35685

22出 願 昭54(1979)3月28日

⑫発 明 者 大槻章

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

70発 明 者 石野博吉

東京都中央区京橋二丁目3番13

号東洋インキ製造株式会社内

仍発 明 者 酒井裕

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

加発 明 者 土子進

東京都中央区京橋二丁目 3 番13 号東洋インキ製造株式会社内

@発 明 者 山岨多嘉彦

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

②発 明 者 吉野阜

東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

の出 願 人 東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13

号

明 細 書

- 1. 発明の名称 積層体の製造方法
- 2. 特許請求の範囲
 - 1 少なくとも1つはポリオレフインフィルムである、2つのフィルム状長尺巻取体からそれぞれ順次送り出された2つの萬材間に、ポリオレフィン(A)、α,βーエチレン性不飽和カルボン酸(B)および金属化合物(C)を加熱配合して得られた、少なくともポリオレフィン(A)にα,βーエチレン性不飽和カルボン酸(B)がグラフト電合したポリオレフィン系樹脂を押出機から溶酸押出して積層すると同時もしくは直接に表面温度が設ポリオレフィン系樹脂の溶酸温度以上の熱ロールに接触させるととを特徴とする積層体の製造方
 - 2 ポリオレフィン(A) 100 重量部、α,β-エチレン性 不均和カルポン酸(B) 0.01~30 重量部および金異化 合物(C) 0.05~10 重量部を用いて加熱配合して得ら れた、少なくともポリオレフィン(A)とα,β-エチレ ン性不飽和カルポン酸(B)がグラフト重合したポリオ

レフイン系樹脂を用いる特許請求の範囲第1項記載 の積層体の製造方法。

- 3. 2つのあ材がポリオレフインフイルムとブラスチックフィルムで積層されたアルミニウム箔である特許請求の範囲第1項または第2項記載の積層体の製油力法。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明はサンドイッチラミネーションによる積層体の製造方法に関するものであり、ポリオレフイン、 α, β-エテレン性不飽和カルボン酸および金属化合物を 加熱配合せしめたポリオレフイン系樹脂を用いて、積 層における熱効率が優れ、しかも高速積層が可能で、 接着強度も強い積層体の製造方法に関する。

近年、食生活の多様化、高級化ならびにインスタント化に伴つて食品包装材の需要が著しく拡大し、種々の基材が使用されている。特に、レトルト食品として、食品が包装されたまま高温殺菌される食品包装材の器要が拡大している。一般の食品包装材に要求される基本的な性質には(1)食品に直接接する場合が多く、原材料は毒性のあるものであつてはならず、衛生性のよい

素材であるとと、②食品の風味を長期間維持するためにパリャー性の良いものであること、③紫外線などによる食品内容物の劣化、変質を防ぐために光遮断性のよいとと、④焼械的強度が高く、耐衝撃性にも充分が耐寒品性が強いものであること、⑥ヒートンールを付がよく、極めて短時間に熱圧着などの処理が可能である。以上のほかに、レトルトの間に熱圧着などのが考えられる。以上のほかに、レトルトの高温を材では通常100~140℃、数十秒~数十分間の高温の数割処理が行なわれるために、更に、(1)耐熱性がよめたとと、②積々の食器材に接着強度、その他の機関に劣化が見られないこと、例えば高温時での水、酸、アルカリ、油等に対して劣化が見られないことが必要である。

従つて、とれらの称々の要求を単一のブラスチックフィルムまたは他の基材で満たすととは無理であり、ブラスチックフィルム、アルミニウム箔等を用いた積層体(複合フィルム)を食品包装材として使用している。食品包装材の基材としてはポリオレフィン、ポリ

- 3 -

性等が優れているため、食品包装材には有用な樹脂で あるが、結晶性が高いこと及び無核性のために他の恙 材との接着性がほとんどなく、使用し難いものになつ ているととは周知である。との点を改良するために、 とれらのポリオレフィンに化学的、物理的な処理を施 したり、紫外線、電子線などのエネルギー源を利用し た工夫がなされている。 個々の処理法について言えば、 (1)硫酸-クロム酸塩等の化学的処理は加温処理すれば その効果は適確であるが、徳式法であることに起因し て作業性が劣り、又鞭を使用するため反応機器に腐蝕 が起とる。それ故、この方法は今日では荼蘼研究とし て、わずかに実施されているにすぎない。②アクリル 職、メタクリル職、無水マレイン散などのα。 エチ レン 潤不魚和カルポン酸やα,β-エテレン 環不飽和カ ルポン酸のエステル化物とポリオレフィンとの共電合 体をそのまま、あるいは、接着剤としてポリオレフィ ンと他の書材との接着剤に利用する試みもなされてい る。しかしたがら実際にはイイン非常に低い接着力しか得 られないか、又例を得られたとしても印加熱、乾燥に 時間がかかつたり加圧しなげればならず、また接着促

アミド、ポリエステル、アルミニウムが用いられるが、レトルト用食品包装材としてはパリャー性の特に優れたアルミニウム箱と衛生性に優れたポリオレフィンフィルムの構成が多く使用されている。 たか、アルミニウム箱は一般にはポリエステルフィルム等と積層されている。以上、食品包装材の例を挙げて脱明したが、その他の包装材、強材等の用途にかいても積層体の利用がなされている。

また、積層体を工業的に製造するに際し、(1)高速で製造できるとと、つまり 0.5 秒~数秒間の処理で接着させるととができること、(2)高速で接着させても、積層体の接着強度が強いことがよび包装材に利用する場合、内容物を充填して保存中の接着強度低下のないことが多よび(3)食品包装材が処理の結果、衛生上問題となるようを抽出物を生じないことが要求される。通常の包装材の積層作業は 50~100 m/分の速度で行なわれており、この程度の速度で作業出来ることが望ましい。

ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピ レン共氣合体、ポリプテン等のポリオレフインは衛生

- 4 -

進のためにブライマーを使用する場合が多い。(3)コロナ 放電処理したポリオレフインフィルムは工築的には 多用されているが、この場合も接着力の向上化には限度があり、実際には接着剤を併用している。以上の如く ポリオレフィン そのものを変性又は改質して高い接着性のものにする方法は工業的に末だ実施されている 例は少ない。実際には、ポリオレフィンフィルムと他の 裁材間で高い接着力を必要とする場合にはポリクレタン樹脂などが接着剤として多用されている。

しかしながら、ポリウレタン樹脂接着剤にはない。 うな欠点があるとされている。(1)原材料である子ンソンアネート又はポリオールの未反応物で生上の点で低分子間の 食品内容物に移行する可能性がありが生上の点で、 な残る。(2)包接材料となる金属もしくはブラスチので が残る。(2)包接材料となる金属もしくはブラスチので が残る。(2)包接材料となる金属もしくはブラスチの間の が残る。(2)包接材料となる金属もしくはブラスチの間の が残る。(3)包接材料となる金属をに対して 用に耐える接着強度を得るためには常位の熱があので あること。(3)ポリオレフインと他の接着がののがあるとと。(3)ポリオレフインと他の接着がのがあるとで、 接着剤部分に発泡できる。この様な欠点があるには かいわらず、現在ボリオレフィン用接着剤としてはポ



-170-



リクレタン樹脂以外に実用に耐え得る。のが見あたら ないのが現状である。この意味で短時間処理で接着力 のある衛生性のよいポリオレフイン系樹脂の包装材か、 またはポリオレフインと他の基材を強く接着させるポ リオレフィン系樹脂を用いた接着剤を使用した積層体 の出現が包まれていた。

また、金属イオン架構ポリオレフイン系樹脂を強材、 包数材等の用途において、薬材間を積層するために使 用することも知られている。この金属イオン架橋ポリ オレフィン系樹脂とは長鎖分子間がイオン結合により 連結されている一種の熱可塑性樹脂(アイオノマー) として考えられ、構造的には一個または多価金属カテ オンと長銭分子中のカルボキシル茶とを媒介として長 銀分子間のイオン結合を生成せしめるものである。

従来のアイオノマーの組成あるいは用途としては米 国特許第 3264274 号、特公昭 52-19238 号、 特開昭 48-37494 号、特公昭 47-17971 号、特開明 49-27580 号、特開昭 48-74583 号等に示されて

一方。積層体を得る方法として、サンドイツテラミ ホーションの方法も知られている。通常のサンドイツ

- 7 -

面温度が該ポリオレフィン系樹脂の溶酸温度以上の熱 ロールに接触させることにより、サンドイツテラミネ ーションの高速作業性かよび良好な接着強度が得られ ることを見い出したものである。

本発明に係わる基材としては2つの基材が用いられ、少なくとも1万はポリオレフインフィルムであり。他の著材としてはポリエステルフイルム、ポリアミドフィルム、別様のポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルムとアルミ 着との機屑フィルム、ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との機屑フィルム、紙等である。これらの基材は長尺管取体として使用される。

本発明に使用するWポリオレフインとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプテン、エチレンープロピレン共乗合体等であり、オレフインを主体とし、とれに他の共東合可能なモノマーを共取合させたものでもよい。また、得られた積層体をレトルト用食品包装材に使用する場合には耐熱性のあるポリオレフインであり低圧法によつて製造される高密度ポリエチレン、低圧法による高密度ポリエチレン、中圧法による高密度ポリエチレン、中圧法による高密度ポリエチレン、中圧法による高密度ポリエチレン、中圧法による高密度ポリエチレン、中

チラミネーションの方法では2つのフィルム状長尺巻取体からせれぞれ限次送り出された2つの基材間に接着剤を押出機から溶験押出して積層し、次に冷却ロールに接触させて積層体を得ている。この方法でアイオノマーを溶験押出して積層しても接着強度の十分なものは得られない。従つて、別の接着強度の増大処理が必要となる。

サンドイッチョミネーションの方法は高速報層作業が行なえるため、工業上の製造ラインにおいては有用な方法であるが、単にそのまま適用したのでは接着強度の良好な殺層体を得るととは難かしい。

本発明はポリオレフィン似、 a,β - エチレン性不飽 和カルボン酸四および金属化合物(Gを加熱配合して得 られた、少なくともポリオレフィン(A)に a,β - エチレ ン性不飽和カルボン酸がグラフト 反応したポリオレフ イン系樹脂をサンドイッチラミネーションの方法で長 尺舎取体から送り出されたポリオレフィンフィルムと 他の為材とを積層するに際し、腹ボリオレフィン系樹 脂を押出根から搭融押出してポリオレフィンフィルム とその他の基材とを積層すると同時もしくは直接に突

- 8 -

ンとプロピレンとの共重合体、立体規則性を有するア インタクテックおよびシンジオタクテックポリプロピ レンなど高結晶性のものを使用することが好ましい。

(B)の α, β -エテレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタタリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の1 種もしくは2種以上が用いられる。との α, β -エテレン性不飽和カルポン酸はポリオレフィン 100 重量部に対して 0.01~80 重量部用いられる。 0.01 電量部以下では接着に関する効果が弱く、逆に 30 重量部以上では接着に関する効果の向上が認められない。

(C)の金属化合物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉄、アルミニウム、銅、ニッケル等の炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、水酸化物および有機化合物等が用いられる。なお、食品関連分野にはマグネシウム、カルシウム、アルミニウムの金属化合物が好ましい。(C)の金属化合物はポリオレフイン(A) 100 乗量部に対して 0.05~10 乗量部配合される。との範囲の使用で短時間の熱ロニルとの接触で高い接着力を示す。 0.05 重量部以下の使用では

_ 0 -

短時間熱ロールの接触で高い衰潰力を得ることはむづ かしく、逆に10 重量部以上の添加は接着強度の向上 は認められないはかりか、眩ポリオレフイン系徴脂を 加熱溶融すると発泡してしまつて基材に均一に歯布で きなくなるなどの問題が生じるので不適切である。

本発明に係わるポリオレフイン系樹脂を(A),(B)およ び(C)の加熱配合により合成するに際し、ポリプタジェ ン等の第3成分を併用することも可能である。ただし、 接着性嚢に悪影響を及控さたい第3成分を悪ばたけれり はならない。

本発明に係わるポリオレフィン系樹脂はいくつかの 方法で作ることができ、以下に示すように加熱操作等 と共に混合する方法がある。好ましくは以下に示す各 種方法である。

- (1) (A), (B) の加熱混合物に(C)を添加配合する方法。
- (2) (A)と(C)の加熱混合物に、(B)を添加配合する方法、
- (3) 加熱した(A)に別に調製した(B),(C)の加熱混合物を 配合する方法、
- (4) (A), (B), (C)3物質を同時に混合し、加熱する方法 等があげられるが、添加配合順序はとの限りではなく、

-11-

を使用することができる。例えばキシレンに上記Wb よび(B)を所定量添加混合し、ペンゾイルパーオキサイ ド(BPO)などの重合開始剤存在下ポリオレフイン(A) と無いなる。

上記ペンゾイルパーオキサイド存在下Wおよび(B)の 混合物を加熱する場合、α,β-エテレン性不飽和カル ポン酸(II)を一度に全量を配合しておく以外に少量づつ 添加する方法もあり、後者の方が副生成物の生成が少 なく、最終的に得られるポリオレフィン系樹脂の接着 性は良好となる。験加熱混合は、130~134℃で30 分間~3時間の条件で行なりことができる。(A)と(B)と のグラフト乗合物は十分に洗滌しておくことが望まし

更に金属化合物(C)を添加混合し、15~60分間加熱 する。との場合も金属化合物口をあらかじめ少量のメ タノール、アセトン、水などで膨潤、分散させておき、 樹脂溶液に均一に混合する方法をとるととが窺ましい。

該ポリオレフィン系樹脂は食品包装材の接着剤とし て使用するため、厳しい衛生性が要求される。従つてい ポリオレフイン系樹脂の合成途中または合成後の段階

加熱混合の他に、他のエネルギー原を使用した反応も 可能である。以上の各種方法により本発明のポリオレ フィン系樹脂は簡単に製造するととができる。更に以 上の4つの方法につき、溶融法及び溶媒法の2つの方 法により実施することができる。

例えば、上記⑴の方法を溶験法で行う場合について 述べると、*頭*輪離ポリオレフイン(A)とα,*Bーエチレン* 性不飽和カルポン酸凶を熱ロールまたは押出機を使用 してポリオレフイン Wの軟化点から 10℃ないし I00 で高い温度で溶融混合する。ポリオレフインWの種類 によつて溶融混合する時間を調節することが望ましい が、通常 5~90 分間行なえば十分である。更にとの 溶敏混合物に金属化合物CDを添加配合する。金属化合 物(0)の添加の方法は、粒径の小さい(例えば1g以下 程度)場合はそのまゝ添加してもよいが、できる限り 均一に混合する工失が必要である。

・方帝媒法について昔えば、との方法は朱反応勧を 除去する場合や樹脂の着色などを避ける必要がある場 合に有利である。溶媒としては一般にトルエン、キシ レン、ソルペッソ(エツソ社)などの芳香族炭化水素

-12-

せ、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチルなど で十分洗滌するととが譲ましく。洗滌処理を行なつて 得られたポリオレフイン系樹脂は接着性等に優れた性 質を示すものである。

以上のようにポリオレフイン(A) 100 重量部に対し、 α.β-エチレン性不飽和カルポン酸® 0.01~30 重量 部、金属化合物(C)0.05~10重量部を用いて加熱配合 を行なうが、得られたポリオレフイン系樹脂は0.01~ 数重量を程度α,β-エチレン性不飽和カルポン酸因が グラフト重合したものであり、未反応の四またはその 付加重合生成物は接着性に悪影響を与えるものである から、十分に除去するととが望ましい。また、金属化 合物(C)は必らずしもグラフトした a.β-エテレン性不 **始和カルポン酸に対し全て架構しているとは限らない。**

以上のようにして得られたポリオレフィン系樹脂を 押出機より 10 m 前後の胰厚にして基材間に溶破押出す る。との落融押出と同時もしくは直後に表面温度が眩 ポリオレフイン樹脂系樹脂の溶融温度以上の表面温度 の熱ロールに接触させる。熱ロールの表面温度は通常 100~300で程度であるが、少なくともポリオレフイ

-14-





ン系樹脂の落陰温度以上である。ポリオレフイン系樹脂の種類、基材の種類、熱ロールでの基材の接触時間等を考慮して決める。ポリオレフイン系樹脂の溶融温度より低い表面温度では得られた積層体の接着強度が十分でない。なか、熱ロールの表面温度が300で以上の高温では積層体に悪影響を及ぼすか、極めて短時間の接触となるため、積層体の品質にパラッキを生じ品いので、避けなければならない。

熱ロールとの接触時間は Q1~5 秒間程度であり、好ましくは 0.3~2秒間である。1 秒間前後の接触で、熱ロールの大きさにもよるが、大体 50m/分前後の作業となり、高速作業性が得られる。

熱ロールは熱媒体、幾電熱、誘電加熱、炎等により 加熱されるが、熱ロールの表面温度が一定となる熱源 であればいずれも用いることができる。熱ロールの表 面温度は主としてポリオレフィン系樹脂、基材の種類 、ライン速度及び接触時間に応じて変わるが、ポリエ

-15-

を製造するために加工する工程9を示した断面 図である。本発明では熱ロールとの接触により十分な 接着強度が得られるため、直ちに後加工を施すととが できる。これに対し、がリウレタン系接着刑では機構 作業そのものはある程度高速に行なえるかもしれない が積層作業後のエージングが必要となり、本発明に比 し十分な接着強度を有する機層体を得るのにかなりの 時間を要し、機層作業終了後、直ちに後加工をすると 上が不可能である。

本発明の積層体の例としてはアルミニウム箱/ポリオレフィン系樹脂/ポリプロピレンフィルム、アルミニウム箔/ポリオレフィン系樹脂/ポリエチレンフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィルム、ポリアミドフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィルム/アルミニウム箔/ポリオレフィルム/アルミニウム箔/ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリエチレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム箔/ポリエチレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム箱/ポリエチレン、ポリエステルフィルム/アルミニウム箱/ポリオレフィン系樹脂

テレンおよびポリプテンを用いたポリオレフイン系樹脂では150~220で程度であり、ポリプロピレンおよびプロピレン - エチレン共重合体を用いたポリオレフィン系樹脂では180~250で程度である。

熱ロールの材質は金属製が好ましいが、耐熱性良好な材質であれば用いるととができ、金属/耐熱性高分子等の機層物を用いるととも可能である。ポリオレフィン系樹脂もしくは基材が一部熱ロールに移行する恐れのある場合には、熱ロールの表面をテフロン加工等の処理したものを使用するのが好ましい。

次に本発明における熱ロールの接触法につき、図面を参照しながら説明する。第1図、第2図はいずれも本発明の実施態機を示す断面図である。

フィルム状長尺巻取休1、2より順次送り出された 差材3、4間に押出機5からポリオレフィン系樹脂6 を溶融押出して積層すると同時もしくは直後に熱ロール7に接触させる。なお、熱ロールには弾性ロール8 より押圧する。熱ロールによる接触を終えた積層体は 次に参取られる(第1図)。

第2個は熱ロールとの接触を終えた積層体を直ちに

-16-

/エチレン・プロピレン共重合体フイルム、ポリエステルフイルム/アルミニウム箱/ポリオレフイン系制脂/ポリプテンフイルム、ポリアミドフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリエテレンフイルム、ポリアミドフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリブロピレンプイルム、ポリエステルフイルム、ポリエステルフイルム/ポリオレフイン系樹脂/ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

また、ポリオレフイン系樹脂に用いられているポリオレフィンがポリプロピレンの場合には基材のフィルムとしてポリプロピレンフィルム、エチレン・プロピレン共産合体フィルム、ポリプテンフィルムを用い、またポリオレフィンがポリエチレンの場合には基材のフィルムとしてもポリエテレンフィルムを用いると接着性の面で好ましい結果が得られる。

次に実施例、比較例に基づき本発明を脱明する。例中「部」とあるのは重量部を示す。

ポリプロピレン (MI 億10)100部にアクリル酸

-- 18-

CARROLL STATE



実施例1

20 部およびキシレン 375 部を窒素吹込口、温度 計、提拌棒を備えた12の8つ口フラスコに仕込み、 **麹架ガス雰囲気中で接搾しながら130℃に加熱する。** 0.1 部の過酸化ペンゾイルを 40 部のキシレンに溶 解し、90分間で摘下する。 滴下終了後130℃で60 分間加熱なよび撹拌を続ける。 60分後室温まで冷 却する。得られた懸濁物を口過し、キシレンを除去 した後、メテルエチルケトンで洗滌する。得られた ポリプロピレンーアクリル酸共重合体樹脂(アクリ ル酸グラフト率2分)のパウダーを風乾した後、6.5 部の酸化マグネシウムを混合し、押出機(エクスト ルーダー)を利用して、180℃にて溶融混合して得 られたポリオレフイン系樹脂のペレット(춈融温度 約160℃を、更に押出機(ダイス温度240℃、樹脂 温度210℃)を使用してそれぞれ50m/分で送り 出されているX 154厚のアルミニウム箔/ポリエ ステル積層体のアルミニウム格面および 70g 厚の ポリプロピレンフイルム間に 10gの農厚で溶融押 出して秩備し、直ちに表面温度180℃の熱ロールに 1秒間接触させた。

-19-

行なつた。レトルト試験直接の接着強度は扱1のと かりであつた。

表 1

内容物質	水	サラダ油/水	3 乡酢酸 水溶液
レトルト徒の -接着強度 (g/15mm)	1150	1080	1080

突施例3~11

実施例1に準じて、表2に示するポリオレフィン ω、α.β-エテレン性不飽和カルポン酸回針よび金 属化合物(Qを用いて加熱配合したポリオレフイン系 樹脂を押出機を使用して実施例1と同じ基材間に表 2 化示す表面温度の熱ロールに接触させた。得られ た親層体の接着強度を表2に示す。但し、ポリオレ フインWがポリエチレンの場合、基材のポリプロピ レンフイルムはポリエチレンフイルムとし、ポリブ

得られた積層体のポリプロピレンフィルム/アル ミニウム循間の接着強度は100 mm/分の引張速度 で90°利能を行なうと1180g/15mmとなつた。

比較例1

実施例1で用いた熱ロールの代わりに製面温度20 での冷却ロールを用いて、他の条件は実施例1と同 様にして製造した積層体の接着強度は 50g/15mm であり、実用には耐えない。

比較例2

実施例1で用いた熱ロールの代わりに180℃のオ ープンを用い。オープン中での加熱処理時間を変え、 他の条件は実施例1と同様にして製造した積層体の 接着強度を試験したところ。1秒間もしくは5秒間 のオープン加熱では200g/15mm以下であり、1000 g/15 mm以上とするには 60 秒間必要であった。

実施例2

実施例1で得られた積層体を第2図に応じて後加 工し、袋状の包装材料としたものに内容物質として 水、サラダ油/水(1/1)および3多酢酸水溶液を - 別々に封入し、125℃、20分間のレトルト試験を



-20-

4	ギリン ペケン (MI20)	7.2 U R	S	の酢酸ア A ムミニウム	9 10	150	1	01070
8	ポリブロ ビレン (MI 1)	カリル	13	作限マグ ネシウム	97	1	g 10	1210
東花町 No.	71 × W	章 章	(A) 100 部に対 ナ3配合規矩	聯 彩	(W100 部内 于5配合最高	表面渤港 (0	接触時間(秒)	/15 cm)
	ž. 44	a, P- x+v	ノ圧不認作がルルボンボル	多男化会	3	,	2	按當強度(8
			~22-					

-21-

テンの場合。ポリプロピレンフィルムとする。

突施 例 1 2

ポリプロピレン 100 部に無水マレイン 酸 10 部を 及び 0.1 部の過酸化ペンゾイルを添加し常法により、 185℃の熱ロールにて10分間溶散素練りを行なり。 潜職業練り扱、十分にアセトン抽出して過剰の無水 マレイン酸を除去する。次にととに得られたポリブ ロピレン-無水マレイン酸共黨合体に 1.0 部(ポリ プロピレン 100 部に対する部数)の水酸化アルミ ニウムを加えてヘンシエルミキサーで混合する。

次にとの混合物を180℃押し出し機で熱潜融させ るととにより触路合する。との際得られたポリオレ フイン系樹脂のペレットを接着剤として用いて、そ れぞれ70m/分で送り出されている実施例1と同じ 基材間に押出機で10μの護厚に溶融押出して積層 し、直ちに表面温度220℃の熱ロール 0.8 秒間接触 を セセた。得られた積層体のポリプロピレンフィルム /アルミニウム箱の接着強度は1130g/15mmと なり、高い接着強度を示すととが確認された。積層 体で袋を作製し、内容物として水、サラダ油/水 (1:1)、3多酢酸水溶液などを射入して120℃、 30分間のレトルト試験を行なつた。レトルト試験

後、眩包裝材の接着強 おりであつた。

定したととろ、次のと

表 3

内容物質	*	サラダ油/水(1/1)	3 % 酢酸 水溶液
レトルト後の 接着強度 (単位s/15mm)	1 1 0 0	1060	960

次に、4 多酢酸水溶液および A 社中華合わせ調味 料(醬油、大豆油、ミソ、清酒、ニンニク、ショウ (120~130分間。Vトロイト設備を行う。た後) ガ等を含む)を用いてでもじての保存試験を行ない。 4 多酢酸水溶液については1週間後、A社製中華合 わせ調味料については2週間後の接着強度を調べた。 結果は丧4のとおりであつた。

表 4

内容物質	4.56 市政水溶液	A 社製中華 合わせ講味料
接着強度	920	1040

更に包装材の衛生性を調べた。その紬果は表5のと おりてある。 汲 5 にはウレタン 系接着剤の比較データ も示す。まお、表6の各値は2回行なつた2回の例定



値を示す。

溶 出 核	落 出	突施例	ウレタン
	条 件	12	系被強剤
n - ヘブタン	65°C	1 8 8	1 8.2
	2時間	1 8 2	1 7.0
*	120C	8.1	8. 3
	2時間	2.9	7. 8
50%アルコール 水 裕 液	7 2°C	0. 5	3. 1 .
	2 時間	0. 3	3. 2
3 多 酢 酸 水 溶 液	ポイル	2. 1	8. 4
	2時間	1. B	7. 2
過マンガン酸カリ	120°C	1. 7	2 7. 4
消 費 量	2時間	2. 1	2 8. 6

(単位 ppm)

上記結果に見られるように本発明のポリオレフィ ン系樹脂はウレタン系接着剤に比べて衛生性に優れ ているととが確認され、との種の特長を生かした用 途にも遊している。

4. 図面の簡単な説明

第1図⇒よび第2図はいずれも本発明の積層体の製 造方法を示す断面既である。

図中の符号 1,2~フイルム状長尺巻取体、3,4 - 基材、5 - 押出機、6 - ポリオレフイン系樹脂、7 - 熱ロール、8 - 弾性ロール、9 - 袋加工

特許出顧人

東洋インキ製造株式会社

-2**5**-

